

Anionenaustauscher auf Polysiloxanbasis

VON FRIEDRICH WOLF, HERMANN BEYER und UDO HÄDICKE

Mit 1 Abbildung

Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden Möglichkeiten aufgezeigt, Aminogruppen über Kohlenstoffbrücken in Kieselsäuregele einzubauen. Dies geschieht durch Umsetzung freier Hydroxylgruppen in Kieselsäuregallerten oder getrockneten Kieselsäuregelen bzw. durch Polykondensation organisch substituierter Siloxane. Die Produkte zeigen Anionenaustauschereigenschaften und sind temperaturbeständig.

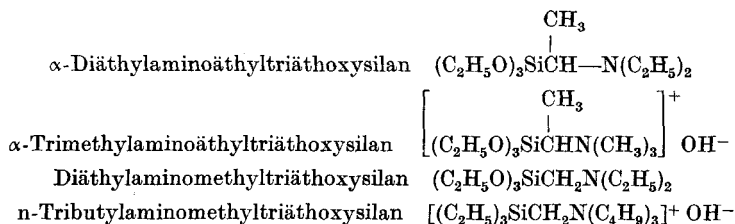
Ionenaustauschadsorbentien, insbesondere auf Kunstharzbasis, sind seit Jahren bekannt und finden weitestgehende Anwendung in allen Zweigen der Chemie. Die Sulfogruppen der bekannten Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis werden z. B. jedoch oberhalb 130 °C leicht abgespalten. Dadurch ist ihr Einsatz von vornherein auf Temperaturen unterhalb dieser Grenze beschränkt. Für zahlreiche Reaktionen ist jedoch die Verwendung von Ionenaustauschern auch bei höheren Temperaturen vorteilhaft. Dies gilt besonders für einige katalytische Reaktionen.

Es hat sich gezeigt, daß die Temperaturbeständigkeit bei Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen als Träger der austauschaktiven Gruppen erheblich gesteigert werden kann. So erwiesen sich die von F. RUNGE und W. ZIMMERMANN¹⁾ hergestellten Ionenaustauschadsorbentien auf Benzylsilanolsulfosäurebasis bis etwa 300 °C beständig.

Analog diesen Sulfosäureaustauschern versuchten wir auch Anionenaustauschadsorbentien auf Polysiloxanbasis herzustellen. Als basische Komponenten kamen hierbei hauptsächlich Organosilylamine in Betracht, bei denen der Aminstickstoff über ein oder mehrere Kohlenstoffatome mit dem Silicium verknüpft ist, da Amine mit direkter Si-N-Bindung leicht hydrolysiert werden. Um den späteren Einbau in ein Kieselgelgerüst sterisch nicht

¹⁾ W. ZIMMERMANN, Dissertat. Halle 1952.

zu erschweren, wurden nur Kohlenstoffbrücken mit einem C-Atom verwandt, wobei der Stickstoff immer in α -Stellung zum Silicium stand. Dadurch sollte eine Schwächung der Silicium-Kohlenstoffbindung, die bei Substituenten in β - δ -Stellung alternierend eintritt, vermieden werden. Diese Amine wurden dann an Kieselgelen verankert oder nach der Hydrolyse zu austauschaktiven Siliconharzen kondensiert. Im einzelnen wurden als Träger der austauschaktiven Gruppen folgende Verbindungen hergestellt:



Zu ihrer Herstellung wurde Chlormethyltrichlorsilan nach einer Methode von JAKUBOVICH u. Mitarb.²⁾ aus Siliciumtetrachlorid und Diazomethan bei -60°C dargestellt. Die Ausbeute betrug dabei 50% der Theorie. α -Chloräthyltrichlorsilan³⁾ wurde neben β -Chloräthyltrichlorsilan aus Äthyltrichlorsilan und Sulfurylchlorid erhalten, wobei die α -Chloräthylverbindung zu 40%, die β -Komponente zu 60% entsteht. Die so erhaltenen Chloralkylchlorsilane wurden danach mit Äthanol in die entsprechenden Äthoxyverbindungen überführt.

Nun konnten diese Produkte unter Druck mit einem Überschuß verschiedener Amine⁴⁾ umgesetzt werden. Verwendung fanden Diäthylamin, Trimethylamin und n-Tributylamin. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen so gehalten, daß noch eine möglichst weitgehende Aminierung eintritt, ohne daß die Kondensationserscheinungen (Verharzung) zu stark einsetzen. Nach der Reinigung durch Filtration und Destillation dienten die Produkte als Ausgangsstoffe für die Versuche zur Herstellung von Anionenaustauschadsorbentien.

Zur Herstellung der Anionenaustauscher bestanden grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Die monomeren Alkoxysilylamine konnten zur Aktivierung eines polymeren Trägermaterials benutzt werden oder aber nach der Hydrolyse evtl. gemeinsam mit inaktiven Brückenbildnern der Polykondensation zu Polysiloxanen unterworfen werden. Dabei hätte die zweite Methode den Vorteil, daß der große Ballast der inaktiven Gerüstsubstanz entfiere. Die Aktivierung von Silicagel beruht auf der Kondensation der vorhandenen

²⁾ JAKUBOWITSCH, MAKAROW, GINSBURG, GAWRILA u. MERKULA, Ber. Akad. Wiss. USSR 12, 69 (1950).

³⁾ SOMMER u. WHITMORE, Chem. Abstr. 40, 2783 (1946).

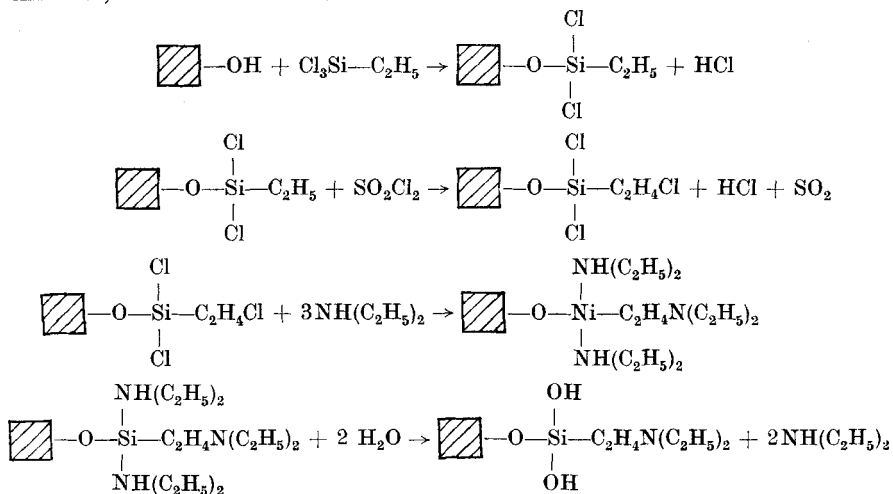
⁴⁾ NOLL, SPEIER u. DAUBERT, J. Amer. chem. Soc. 13, 3869 (1951).


Hydroxylgruppen mit den Silylaminen. In der ersten Phase diffundiert dabei die unter Umständen mit Lösungsmitteln verdünnte Flüssigkeit in die Poren des Gels. Die eigentliche Ankondensation geht bei erhöhter Temperatur unter Wasser- oder Alkoholabspaltung vor sich. Die überschüssige Aminoverbindung wird mit wässrigem Alkali ausgewaschen. Besser als die Alkoxysilane oder Siloxane lassen sich Halogensilane in die Kieselgele einkondensieren. Die Substitution mit den Aminogruppen muß dann allerdings hinterher erfolgen. Die Polykondensation der Alkoxysilylamine erfolgt nach der Hydrolyse bei erhöhter Temperatur.

Um evtl. eine bessere Vernetzung zu erreichen, wurde die Hydrolyse auch gemeinsam mit Siliciumtetrachlorid, dessen Tetraäthylester bzw. Dimethylchlorsilan durchgeführt. Ein entsprechendes aminiertes Silicagel wurde beispielsweise erhalten, indem α -Diäthylaminoäthyltriäthoxysilan in alkoholischer Lösung einige Zeit mit getrocknetem Supergel (ein Kieselgel des VEB Farbenfabrik Wolfen von 500–600 m²/g Oberfläche und 20–30 Å Porenradius) in Berührung gebracht wurde. Nach der Trocknung und alkalischem Auswaschen besitzt dieses Produkt eine Ionenaustauschkapazität von 0,5 mVal/g und eine Temperaturbeständigkeit bis 240 °C. Die Löslichkeit in 0,05 n NaOH beträgt noch 4%. Ähnliche Eigenschaften, aber mit noch höherer Löslichkeit, zeigen die Kondensationsprodukte mit

α -Trimethylaminoäthyltriäthoxysilan
und Diäthylaminomethyltriäthoxysilan.

Da Chlorsilane mit Kieselgel stärker reagieren als die Alkoxy- oder Hydroxylgruppen der bisher verwandten Silylamine, wurde versucht, die Halogensilane zuerst am Kieselgel zu binden, um dann die organischen Reste zu aminieren, etwa nach dem Schema:



Dabei stellt —OH ein Kieselpartikel mit einer freien Hydroxylgruppe dar. Dazu wurde trockenes Kieselgel mit absolutem Chloroform bedeckt und Äthyltrichlorsilan zugetropft (HCl-Entwicklung). Nach Zugabe von Sulfurylchlorid und Benzoylperoxyd kochte das Reaktionsgemisch einige Stunden am Rückfluß und wurde nach dem Dekantieren der Flüssigkeit zusammen mit Diäthylamin 6 h bei 122° und 6 atü im Autoklaven aminiert. Es entstand ein dunkelbraunes Produkt mit einer Anionenaustauschkapazität von 0,32 mVal/g. Die thermogravimetrische Untersuchung ergab eine Beständigkeit bis 240°C. Eine Abnahme der Ionenaustauschkapazität war bis 220°C nicht festzustellen.

Die Ph-Titrationskurve läßt auf eine schwache Basizität der Produkte schließen (Abb. 1). Die Eluate waren nach den ersten Beladungen gelblich gefärbt. Da bei der beschriebenen Reaktionsweise eine Abtrennung der unbeständigen Isomeren zwischen den einzelnen Reaktionsstufen nicht möglich ist, können nachträgliche unbeständige Substituenten hydrolysiert werden, die diese Färbung verursachen.

Bei den Sulfosäureaustauschern auf Polysiloxanbasis hatte die Kondensation der aktiven Komponente mit Kieselsäuregallerte gegenüber dem Kieselgel eine beträchtliche Erhöhung der Ionenaustauschkapazität zur Folge. Analoge Versuche wurden deshalb auch mit Alkoxysilylaminen unternommen. Dazu mußte die Gallerte mit absolutem Methanol entwässert werden. Die so erhaltene alkoholische Gallerte wurde einige Zeit unter einer Lösung von Methanol mit α -Diäthylaminoäthyltriäthoxysilan stehen gelassen und dann bei 100° im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es entstand ein gelbliches Gel. Die Löslichkeit in verdünnter Natronlauge war jedoch außerordentlich stark, eine Kapazitätsbestimmung war nicht möglich. Dasselbe Ergebnis zeigten Versuche mit Diäthylaminomethyltriäthoxysilan und alkoholischer Gallerte.

An Stelle der Alkoxysilylamine wurden zuletzt auch die Hydrolyseprodukte, die entspr. Siloxane, verwandt. Dadurch konnte die Gallerte in wässriger Lösung umgesetzt werden. Die Löslichkeit auch dieser Austauschergelle war jedoch in verdünnten Laugen noch zu stark. Die Kondensation von Silylaminen mit Kieselgallerte liefert also auch stark alkalilösliche Produkte. Die Ursache für die starke Löslichkeit liegt zum Teil in der auftretenden Porenaufweitung bei der Entwässerung der Gallerte mit Methanol. Außerdem muß jedoch die Substitution des Kieselgelgerüsts mit den stark hydrophilen Gruppen der Organosilylamine die Peptisationsneigung verstärken. Die Substitution von Kieselgelen vergrößert deren Löslichkeit ebenfalls, wenn auch nicht in dem starken Maße.

Die so erhaltenen Austauschgele haben nur schwach basischen Charakter, verursacht durch die Si—O-Verknüpfung im Kieselgelgerüst, die die Basizität der organisch substituierten Amine schwächt. Die Anionenaustauschkapazitäten liegen zwischen 0,3 und 0,8 mVal/g, die thermische Beständigkeit reicht bis etwa 220°C.

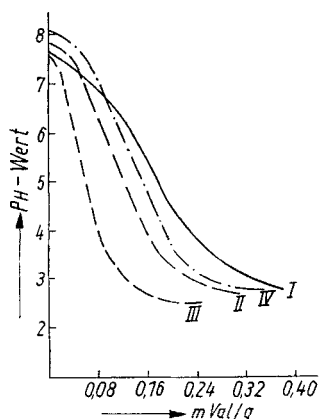


Abb. 1. pH-Titrationskurven der Anionenaustauscher auf Polysiloxanbasis. I Kieselgel kond. mit α -Diäthylaminoäthyltriäthoxysilan, II Kieselgel kond. mit α -Trimethylaminoäthyltriäthoxysilan, III Kieselgel kond. mit Diäthylaminomethyltriäthoxysilan, IV Äthylkieselgel aminiert mit Diäthylamin

Die Organosilylamine wurden auch nur mit Wasser behandelt und das Hydrolysat nach verschiedenen Methoden weiter verarbeitet. Durch Trocknung bei 120°C entstand ein körniges, gelbes Produkt.

Um die Löslichkeit der Kondensate möglichst herabzusetzen, wurde das Diäthylaminomethyltriäthoxysilan gemeinsam mit Siliciumtetraäthylester in einem Molverhältnis 1:1 hydrolysiert. Die erhaltene Lösung wurde ebenfalls schonend verdampft und die gelbliche Gallerte bei 120°C anschließend getrocknet. Auch dieses Gel war in verdünntem Alkali teilweise löslich. Dies ist auf die Einführung der polaren Substituenten in den organischen Rest zurückzuführen, denn nach Abspaltung der Aminogruppen (350°C) sind dieselben Produkte hydrolysebeständig.

Die Substitution des α -Kohlenstoffatoms mit der nukleophilen Aminogruppe wirkt elektronenziehend auf dieses und verstärkt damit den polaren Charakter der Si—C-Bindung. Das stärker positive Si-Atom neigt dann unter dem Einfluß von Hydroxylionen stärker zur hydrolytischen Spaltung. Außerdem wird das normalerweise lediglich aus tetrafunktionalen Siliciumatomen aufgebaute dichte SiO₂-Netz durch die Einführung der trifunktionalen Organosiloxane aufgelockert und damit unbeständiger.

Die Tatsache, daß bei wiederholter Behandlung der Produkte mit Alkalilauge die Gewichtsabnahme bei fast konstant bleibender Ionenaustauschkapazität (mval/g) erfolgt, läßt außerdem darauf schließen, daß bei der Auflösung nicht nur die Si—C-Bindung angegriffen wird, sondern ganze Komplexe des Silikatgerüsts herausgelöst werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auf dem hier aufgezeigten Wege anionenaktive und temperaturbeständige Substanzen erhalten werden. Die geringe Beständigkeit der beschriebenen Produkte gegenüber Alkalien

macht jedoch einen praktischen Einsatz fraglich. Die Untersuchung ihrer katalytischen Wirkung, vor allem in organischen Medien, in denen sie beständig sind, soll weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1963.